

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10280103  
PUBLICATION DATE : 20-10-98

APPLICATION DATE : 08-04-97  
APPLICATION NUMBER : 09089009

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : OONO TAKEHIRO;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/18

TITLE : STEEL FOR SOLID ELECTROLYTIC TYPE FUEL BATTERY SEPARATOR

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive solid electrolytic type fuel battery separator made of metal in which a good oxidized coating having good electric conductivity is formed at about 1000°C, furthermore having good oxidation resistance and moreover small in a difference in thermal expansion with electrolytes.

SOLUTION: This steel for a solid electrolytic type fuel battery separator has a compsn. contg., by weight,  $\leq 0.2\%$  C,  $\leq 3.0\%$  Si,  $\leq 1.0\%$  Mn, 15 to 30% Cr,  $\leq 0.5\%$  Hf, and the balance substantial Fe, and one or  $\geq$  two kinds among  $\leq 0.5\%$  Y,  $\leq 0.2\%$  rare earth elements and  $\leq 1\%$  Zr and one or  $\geq$  two kinds among  $\leq 2\%$  Ni,  $\leq 1\%$  Al,  $\leq 1\%$  Ti,  $\leq 2\%$  Nb and  $\leq 5\%$  (Mo+1/2W) may be incorporated therein.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (uspto)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-280103

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 22 C 38/00  
38/18

識別記号  
3 0 2

F I  
C 22 C 38/00  
38/18

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-89009

(22)出願日 平成9年(1997)4月8日

(71)出願人 000005083  
日立金属株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 大野 丈博  
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社冶金研究所内

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼

(57)【要約】

【課題】 1000°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成するとともに良好な耐酸化性を有し、かつ電解質との熱膨張差が小さくさらに安価な金属製固体電解質型燃料電池セパレータ材を提供する。

【解決手段】 重量%にてC 0.2%以下、Si 3.0%以下、Mn 1.0%以下、Cr 15~30%、Hf 0.5%以下を含み残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼であり、Y 0.5%以下、希土類元素0.2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上、Ni 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、Nb 2%以下、Mo + 1/2W 5%以下の1種または2種以上を含むことができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にてC O. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下を含み残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項2】 重量%にてC O. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下、およびN i 2%以下、A 1 1%以下、T i 1%以下、N oとWの1種または2種をM o+1/2Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上を含有し、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項3】 重量%にてC O. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下、およびY O. 5%以下、希土類元素O. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項4】 重量%にてC O. 2%以下、S i 3. 0%以下、M n 1. 0%以下、C r 15~30%、H f 0. 5%以下、およびN i 2%以下、A 1 1%以下、T i 1%以下、M oとWの1種または2種をM o+1/2Wで5%以下、N b 2%以下の1種または2種以上、さらにY O. 5%以下、希土類元素O. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項5】 重量%にてC O. 0.8%以下、S i 0. 2~2. 0%、M n O. 2~1. 0%、C r 18~25%、H f O. 0.1~0. 3%、N i 0. 9%以下、A 1 0. 5%以下、およびY O. 0.1~0. 3%、希土類元素O. 0.1~0. 12%、Z r O. 0.05~0. 8%の1種または2種以上を含み、残部実質的にF eからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質型燃料電池のセパレータに用いられる鋼に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、その発電効率が高いこと、S O<sub>x</sub>、N O<sub>x</sub>、C O<sub>2</sub>の発生量が少ないと、負荷の変動に対する応答性が良いこと、コンパクトであること等の優れた特徴を有するため、火力発電の代替としての大規模集中型、都市近郊分散配置型、および自家発電用等の巾広い発電システムへの適用が期待されている。

【0003】燃料電池の種類には用いる電解質により、りん酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、高分子固体電解質型に分類されるが、なかでも固体電解質型燃料電池は電解質として安定化ジルコニア等のセラミックスを用

いて1000°C付近で運転されるもので、電極反応に触媒を用いる必要がないこと、高温による化石燃料の内部改質が可能で石炭ガス等の多様な燃料を用いることができる、高温排熱を利用しガスタービンあるいは蒸気タービン等と組み合わせ、いわゆるコンバインドサイクル発電とすることにより高効率の発電が可能となること、構成物が全て固体であるためコンパクトであること等の優れた特徴を有し、次世代の電力供給源として非常に有望視されている。

【0004】しかしながら固体電解質型燃料電池の実用化のためには多くの検討課題が残されている。特に高出力密度が可能な平板型燃料電池の場合、重要な構成要素としてセパレータが挙げられる。セパレータは電解質、燃料極、空気極の3層を支持し、ガス流路を形成するとともに電流を流す役目を有する。従ってセパレータには、高温での電気伝導性、耐酸化性、さらに電解質との熱膨張差が小さいこと等の特性が要求される。

【0005】このような要求特性を鑑み、従来は導電性セラミックスが多く用いられてきた。しかしながらセラミックスは加工性が悪くまた高価であることから、燃料電池の大型化、実用化の面から問題を残している。そのため安価で信頼性のある金属材料によるセパレータの開発が要求されている。また通常の金属材料を1000°C付近で使用すると表面が酸化され酸化被膜を生じる。したがって、セパレータ材として用いるためにはこの酸化被膜が安定で酸化が進行しないことが必要であり、さらにこの酸化被膜が電気伝導性を有することが必要である。

【0006】特開平6-264193号には固体電解質型燃料電池用金属材料として、C O. 1%以下、S i 0. 5~3. 0%、M n 3. 0%以下、C r 15~30%、N i 20~60%、A 1 2. 5~5. 5%、残部実質的にF eからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。特開平7-166301号には固体電解質燃料電池のセパレータとして、F e 6.0~8.2%およびC r 18~40%に前記単電池の空気極との間の接触抵抗を低減する添加元素(L a、Y、C eまたはA 1)からなる材料を使用することが開示されている。さらに特開平7-145454には、固体電解質型燃料電池用金属材料としてC r 5~30%、C o 3~45%、L a 1%以下、残部実質的にF eからなる材料が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述した特開平6-264193号に開示された材料はA 1とC rを相当量含むために表面酸化被膜はA 1系酸化物を主体とし、これにC r系酸化物を含有したものである。しかしながら後述するようにA 1系酸化物は電気伝導率が低いために固体電解質セパレータ用としては十分ではない。さらにオーステナイト系ステンレス鋼は電解質の安定化ジルコニア

アに比較して熱膨張係数が大きいため長時間使用における安定性に問題がある。また高価なNiを多く含むために価格的にも高く、燃料電池の実用化のためには不十分と考えられる。

【0008】上述した特開平7-166301号あるいは特開平7-145454号に開示された材料は、オーステナイト系ステンレス鋼に比較して熱膨張係数が低く、電解質の安定化ジルコニアの熱膨張係数に近いため長時間使用における安定性に有利であり、また電気伝導率も良好である。しかし、本発明者の検討によれば、長時間使用後の耐酸化性が十分ではなかった。本発明の目的は、1000°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成するとともに良好な耐酸化性を有し、かつ電解質との熱膨張差が小さくさらに安価な金属製セパレータ材を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々検討の結果、まず対象とする金属材料をフェライト系とした。この理由の第1は、電解質である安定化ジルコニアの常温から1000°Cまでの熱膨張係数が $11 \sim 12 \times 10^{-6}$ マイナス6乗/°Cに対し、通常のオーステナイト系の金属材料では $16 \times 10^{-6}$ マイナス6乗/°C以上であり、両者の熱膨張差が大きいため長時間使用中の安定性に問題があるためである。第2の理由は一般にオーステナイト系は高価なNiを含むため高価であるが、フェライト系はFeをベースとしNiを含まないかまたは含んでも少量であるため安価であるためである。

【0010】次に本発明者は形成される酸化被膜の電気伝導度について種々検討した。保護性を有する酸化被膜の代表としてはAlの酸化物とCrの酸化物を検討した。1000°C付近の高温になると一般には $Al_2O_3$ の方が保護作用が大きく有利であるが、 $Al_2O_3$ 被膜形成材の電気抵抗を測定してみると $100m\Omega \cdot cm^2$ を越えるものであり、セパレータとしては使用できないことがわかった。一方 $Cr_2O_3$ 被膜形成材の電気抵抗は $10m\Omega \cdot cm^2$ 以下であり、セパレータに使用可能であることがわかった。そこで本発明においては表面にCr系酸化物を主体とする酸化被膜を形成するフェライト系金属材料、すなわちFe-Cr系を基本とした。

【0011】次に、長時間使用する場合に問題となる耐酸化性であるが、前述のように1000°C付近においては通常Cr系酸化被膜の耐酸化性はAl系酸化被膜より劣る。またCr系酸化物を主体とする場合でもNiベースの合金（例えばJIS NCF600に代表されるNi-Cr合金）よりもFeベースの合金（例えばSUS430のようなFe-Cr合金）の方が耐酸化性は劣っている。従って単純にFe-Cr系とするだけでは、耐酸化性を満足させることは困難である。

【0012】本発明者は上述した問題点を解決するために種々検討した結果、Fe-Cr系にHfを添加すること

により、Cr系酸化被膜を主体としながら良好な耐酸化性が得られ長時間加熱後も皮膜の剥離が見られないことを見出した。またHfに加えさらにY、希土類元素、Zrの1種または2種以上を加えるとさらに耐酸化性が向上することも見出した。なおこれらの添加を行っても形成される酸化皮膜は、Cr系酸化被膜が主体なので電気抵抗もさほど大きくなることはないことを見出した。

【0013】すなわち本発明は、重量%にてCr 2%以下、Si 3.0%以下、Mn 1.0%以下、Cr 1.5~3.0%、Hf 0.5%以下を含み、残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼である。本発明においては、Ni 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、Nb 2%以下の1種または2種以上を含むことができる。

【0014】また本発明においては、Y 0.5%以下、希土類元素0.2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含有することが好ましい。より好適には、重量%にてCr 0.08%以下、Si 0.2~2.0%、Mn 0.2~1.0%、Cr 1.8~2.5%、Hf 0.01~0.3%、Ni 0.9%以下、Al 0.5%以下、およびY 0.01~0.3%、希土類元素0.01~0.12%、Zr 0.05~0.8%の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明における成分限定理由について述べる。Cは、炭化物を形成して高温強度を増大させる作用を有するが、一方加工性を劣化させまたCrと結び付くことにより耐酸化性に有効なCr量を減少させる。従って0.2%以下に限定する。望ましくは0.08%以下である。Siは本発明の場合、 $Cr_2O_3$ 系酸化皮膜と母材の界面付近に薄い $SiO_2$ 系皮膜を形成して耐酸化性を向上させる作用を有する。しかし過度の添加は加工性、韌性の低下を招くとともに $SiO_2$ 系皮膜が厚くなりすぎて皮膜の電気伝導度が低下する問題が生じるので3%以下とする。望ましくは0.2~2.0%である。

【0016】Mnは $Cr_2O_3$ 系被膜の密着性を向上させるのに必要である。しかし、過度に添加するとMn含有のスピネル型酸化物の耐酸化性不足のため耐酸化性が悪くなる。従ってMnは1%以下に限定する。望ましくは0.2~1.0%である。Crは本発明において $Cr_2O_3$ 系被膜の生成により、耐酸化性および電気伝導性を維持するために重要な元素である。そのため最低限1.5%を必要とする。しかしながら過度の添加は耐酸化性向上にさほど効果がないばかりか加工性の劣化を招くので1.5~3.0%に限定する。望ましくは1.8~2.5%である。Hfは本発明における重要な元素である。前述のようにCr系酸化被膜のみで良好な耐酸化性を持たせるることは難しいが、少量のHf添加により耐酸化性が大きくなる。

向上することが見出された。これは主に酸化被膜の密着性を改善する効果によると考えられる。しかし過度の添加は熱間加工性を劣化させるので0.5%以下に限定する。望ましくは0.01~0.3%である。

【0017】Y、希土類元素、Zrは、Hfと組み合わせて少量添加することにより耐酸化性をさらに改善する効果を有する。しかしながら過度の添加は熱間加工性を劣化させるので、Yは0.5%以下、希土類元素は0.2%以下、Zrは1%以下に限定する。望ましくはYは0.01~0.3%、希土類元素は0.01~0.12%、Zrは0.05~0.8%である。またHfと、Y、希土類元素、Zrの1種または2種以上に適量のSi、Mn添加を組み合わせると一層耐酸化性が向上する。これはこれらの元素の複合作用により主に酸化被膜の密着性が改善されることによると考えられる。またZrは後述のTi、Nbと同様、Cと結びついて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させまた強度向上にも寄与する。

【0018】Ni、Al、Ti、Nb、Mo、Wの各元素は本発明鋼には必ずしも添加する必要はないが、以下に示す効果を有するため必要に応じて単独または複合で添加することができる。Niは本発明鋼に少量添加することにより韌性の向上に効果がある。しかしNiはオーステナイト生成元素であり、過度の添加はフェライト-オーステナイトの2相組織となり、熱膨張係数の増加およびコストアップを招く。さらに過度のNiの添加は耐酸化性を悪くする。従ってNiは2%以下に限定する。望ましくは0.9%以下である。

【0019】Alは脱酸剤として添加される。Alを多

P ≤ 0.04%	S ≤ 0.03%	Cu ≤ 0.30%
V ≤ 0.5%	Ta ≤ 0.5%	Mg ≤ 0.02%
Ca ≤ 0.02%	Co ≤ 2%	

【0022】

【実施例】

(実施例1) 表1に示す組成の鋼を真空誘導炉にて溶製し10kgのインゴットを作製後、1100°Cに加熱して30mm角の棒材に鍛伸した。なお表1において、比較鋼No.41はNCF600として知られているオーステナイト系合金である。また比較鋼No.44は特開

く添加するとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜が形成されるが、前述のようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜は耐酸化性に対しては有効であるが、酸化被膜の電気抵抗を増大させる。従って、本発明の場合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜の形成を避けるためにAlは1%以下に限定する。望ましくは0.5%以下である。TiはCと結び付いて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させる。しかしながら1000°C付近においてはあまり保護性のないTiOまたはTiO<sub>2</sub>を形成し耐酸化性を劣化させる。従ってTiは1%以下に限定する。NbもTiと同様Cと結び付いて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させるとともに高温強度も増大させる。しかしながら過度の添加は耐酸化性を劣化させるので2%以下に限定する。

【0020】MoおよびWは、特に高温強度を増加させる作用を有するので、高温強度を重視する場合には添加してもよい。しかしながら過度に添加すると耐酸化性、加工性を劣化させるのでMo+1/2Wで5%以下に限定する。上述した合金組成により、好ましくは1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化皮膜の電気抵抗が50mΩ·cm<sup>2</sup>以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に起こらない固体電解質燃料電池セパレータ用鋼を得ることができる。

【0021】なお、以下の元素は、1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化皮膜の電気抵抗率が80mΩ·cm<sup>2</sup>以下、1100°C、100Hr加熱後のスケール剥離が0.5mg/cm<sup>2</sup>以下を満たす範囲内で添加元素を含むことができる。たとえば、以下の範囲の添加元素を含むことができる。

平6-264193号に記載のものである。これらの試料の製造工程において、本発明鋼中で比較的Cr量が高いNo.9合金は鍛造中に若干疵が発生し、やや加工性が悪い傾向を示した。これらの素材から試験片を切り出し各種試験を行った。

【0023】

【表1】

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	Fe	Hf	Y	希土類元素	Zr
1	0.02	0.35	0.51	0.22	22.54	0.28	-	-	-	-	Bal	0.08	-	-	-
2	0.02	0.39	0.50	0.24	22.23	0.22	-	-	-	-	Bal	0.09	-	La 0.04	-
3	0.03	0.45	0.63	0.12	24.10	0.12	0.21	-	-	-	Bal	0.15	0.02	-	-
4	0.02	0.44	0.65	0.25	20.34	0.21	-	-	-	-	Bal	0.05	-	-	0.22
5	0.03	0.46	0.55	0.20	20.12	0.25	-	-	-	-	Bal	0.02	-	Ce 0.02	0.25
6	0.02	0.47	0.54	0.24	24.08	0.23	0.25	-	-	-	Bal	0.04	0.02	La 0.02	0.15
7	0.12	0.35	0.53	0.24	22.05	0.24	-	-	-	-	Bal	0.08	-	-	-
8	0.03	0.46	0.47	0.35	16.10	0.22	-	-	-	-	Bal	0.34	-	-	-
9	0.02	0.41	0.38	0.36	26.31	0.25	-	-	-	-	Bal	0.04	-	-	-
10	0.02	0.40	0.45	0.54	19.24	-	0.84	1.2	-	-	Bal	0.11	0.01	La 0.02, Ce 0.01	-
11	0.06	0.45	0.44	1.55	21.04	0.25	-	-	2.53	-	Bal	0.08	-	-	-
12	0.03	2.51	0.58	0.24	20.35	-	-	-	-	3.7	Bal	0.02	-	La 0.04	-
13	0.03	0.65	0.55	0.54	20.10	0.23	-	0.54	1.5	2.3	Bal	0.04	-	-	-
14	0.02	0.50	0.84	-	22.35	0.34	0.24	-	-	-	Bal	0.09	-	-	-
15	0.02	0.52	0.41	-	22.12	-	0.31	-	-	-	Bal	0.07	-	La 0.03	0.24
16	0.03	0.10	0.55	0.11	22.18	-	0.14	-	-	-	Bal	0.05	-	La 0.04	-
17	0.04	0.45	0.11	0.14	22.48	0.31	-	-	-	-	Bal	0.06	-	La 0.04	-
18	0.02	0.11	0.09	0.15	20.18	0.24	-	-	-	-	Bal	0.07	-	La 0.03	-
19	0.03	0.47	0.52	0.25	23.05	0.75	0.05	-	-	-	Bal	0.06	-	Ce 0.01	-
41	0.03	0.22	0.41	Bal	16.22	0.20	0.33	-	-	-	Bal	0.72	-	-	-
42	0.06	0.49	0.62	0.20	19.75	2.53	1.22	-	-	-	Bal	-	-	-	-
43	0.02	0.29	0.12	0.26	24.89	4.06	-	-	-	-	Bal	-	-	-	-
44	0.03	1.02	0.53	23.50	21.05	3.50	-	-	-	-	Bal	-	-	-	-
45	0.04	0.44	0.05	0.21	10.25	0.21	0.10	-	-	-	Bal	0.04	-	-	-
46	0.04	0.45	0.43	0.21	22.05	0.10	0.21	-	-	-	Bal	-	-	-	-
47	0.03	0.12	0.43	0.10	21.90	0.15	0.12	-	-	-	Bal	-	-	La 0.03	-
48	0.04	3.42	0.56	0.23	19.80	0.21	0.20	-	-	-	Bal	-	-	La 0.02	-
49	0.03	0.44	0.02	0.21	22.52	0.23	0.20	-	-	-	Bal	-	-	La 0.02	-
50	0.03	0.38	1.35	0.21	33.04	0.34	0.19	-	-	-	Bal	-	-	La 0.03	-

## 比較鋼

【0024】まず、直径10mm、長さ20mmの円柱試験片を用いて、大気中1000°Cで100Hrの加熱処理を行った後、表面に生成される酸化物の種類をX線回折により調べた。さらに表面酸化スケールの剥離量を測定した。また10mm×10mm×3mmの板状試料を用いて、大気中1000°Cで100Hr加熱を行って表面に酸化被膜を形成させた後、1000°Cにおける電気抵抗を測定した。なお電気抵抗は面積抵抗( $m\Omega \cdot cm^2$ )で表した。またほとんどの試料においては10

00°Cで100Hr加熱後に酸化スケールの剥離が見られなかったので、さらに加速試験として1100°Cで100Hr、ならびに1000°Cで1000Hr加熱を行った後の酸化スケールの剥離量を調べた。さらにいくつかの試料については30°Cから1000°Cまでの熱膨張係数を測定した。これらの試験結果をまとめて表2に示す。

## 【0025】

【表2】

	熱膨張係数 30~1000°C ( $\times 10^{-5}$ / °C)	1000°C × 100Hr加熱後		スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )	1100°C × 100Hr加熱後	スケール 剥離量 (mg/cm <sup>2</sup> )
		生成酸化物	1000°Cにおける 電気抵抗 (mΩ·cm <sup>2</sup> )			
本発明鋼	1	12.8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	12	0.00
	2	13.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	18	0.00
	3	13.1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	20	0.00
	4	12.8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	22	0.00
	5	12.9	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	26	0.00
	6	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	10	0.00
	7	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	43	0.00
	8	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	30	0.00
	9	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	42	0.00
	10	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	25	0.00
	11	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	20	0.00
	12	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	62	0.00
	13	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	18	0.00
	14	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	31	0.00
	15	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	15	0.00
	16	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	32	0.12
	17	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	30	0.15
	18	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	19	0.22
	19	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	58	0.00
比較鋼	41	16.7	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.00	10	0.91
	42	14.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	380	0.00
	43	14.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	452	0.00
	44	17.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	153	0.00
	45	13.3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	4.50	61	5.30
	46	13.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	29	1.82
	47	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	42	1.47
	48	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	109	0.00
	49	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.00	26	2.70
	50	未測定	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub>	0.53	55	1.80

【0026】表2より本発明鋼は大気中1000°C×100Hrの加熱により主にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を形成しており、電気抵抗の値は十分小さい。一方、比較鋼No. 42、43、44はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2%以上含むためAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を形成し、電気抵抗の値は本発明鋼の値よりはるかに大きい。また比較鋼No. 48はSiが高いため表面からのX線回折では確認できなかったがおそらくSiO<sub>2</sub>系皮膜が形成されていると思われる、電気抵抗の値が大きい。大気中1000°C×100Hrの加熱後の表面スケール剥離量を比較すると、本発明鋼はスケールの剥離は全く観察されなかったが、比較鋼No. 45はCr量が少ないため剥離量が多く、長時間使用に耐えないことがわかる。また比較鋼No. 50もスケールの剥離が観察されたがこれはHfを含まないことに加え、Mnが高くMn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>の量が多くなったためと思われる。

【0027】さらに加速試験として行った大気中1100°C×100Hrの加熱後の表面スケール剥離量を比較すると、本発明鋼はNo. 16, 17, 18を除き1100°Cという高温での加熱でもスケールの剥離が観察されない。No. 16, 17, 18はごく少量のスケールの剥離が観察されるがこれはSi、Mn量が低めであったためと思われる。一方、比較鋼No. 41 (NCF600)、45、46、47、49、50では剥離が発生

した。No. 46はHf, Y, 希土類元素またはZrが無添加であること、No. 47はHfを含まずSi量が低いこと、No. 49はHfを含まずMn量が低いことによりスケールの密着性が不足したためと思われる。No. 50は前述のようにHfを含まずMnが高すぎたためと思われる。

【0028】もう一つの加速試験条件である大気中1000°C×1000Hrの加熱後の表面スケール剥離量を本発明鋼中で比較すると、Cr高め (No. 7)、Cr低め (No. 8)、Nb, Ti高め (No. 10)、Si低め (No. 16)、Mn低め (No. 17)、Si, Mn低め (No. 18) でスケール剥離量がやや多くなっていることがわかる。次に常温から1000°Cまでの熱膨張係数の値は本発明鋼No. 1~5が約13×10マイナス6乘/°Cであり、ジルコニアの値に近い。一方比較鋼No. 41、No. 44はオーステナイト系であるために熱膨張係数の値が大きい。

#### 【0029】

【発明の効果】以上述べたように本発明鋼を固体電解質型燃料電池のセバレータに用いることにより、燃料電池の低コスト化を図ることができ、燃料電池の実用化、大型化に大きく寄与できる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年4月22日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にてC 0. 2%以下、Si 3. 0%以下、Mn 1. 0%以下、Cr 15~30%、Hf 0. 5%以下を含み残部実質的にFeからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項2】 重量%にてC 0. 2%以下、Si 3. 0%以下、Mn 1. 0%以下、Cr 15~30%、Hf 0. 5%以下、およびNi 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで5%以下、Nb 2%以下の1種または2種以上を含有し、残部実質的にFeからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項3】 重量%にてC 0. 2%以下、Si 3. 0%以下、Mn 1. 0%以下、Cr 15~30%、Hf 0. 5%以下、およびY 0. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項4】 重量%にてC 0. 2%以下、Si 3. 0%以下、Mn 1. 0%以下、Cr 15~30%、Hf 0. 5%以下、およびNi 2%以下、Al 1%以下、Ti

i 1%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで5%以下、Nb 2%以下の1種または2種以上、さらにY 0. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

【請求項5】 重量%にてC 0. 08%以下、Si 0. 2~2. 0%、Mn 0. 2~1. 0%、Cr 18~25%、Hf 0. 01~0. 3%、Nb 0. 9%以下、Al 0. 5%以下、およびY 0. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%、Zr 0. 05~0. 8%の1種または2種以上を含み、残部実質的にFeからなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】すなわち本発明は、重量%にてC 0. 2%以下、Si 3. 0%以下、Mn 1. 0%以下、Cr 15~30%、Hf 0. 5%以下を含み、残部実質的にFeの固体電解質型燃料電池セパレータ用鋼である。本発明においては、Ni 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで5%以下、Nb 2%以下の1種または2種以上を含むことができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)